

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48512

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C01B 33/02  
33/029

識別記号

庁内整理番号

E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全13頁)

(21) 出願番号 特願平6-208244

(22) 出願日 平成6年(1994)8月10日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 小田 開行

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 阪井 純也

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコン粒子

(57) 【要約】

【目的】 粒状多結晶シリコン製造の各工程において、不純物の混入を低減させ、高純度の粒状多結晶シリコンを得る。

【構成】 粒子の表面から内部に向かって鉄元素の濃度分布が存在し、そして鉄元素の濃度分布において粒子内部に極大値が存在し、該極大値が粒子の表面から順にシリコンを $3.3 \times 10^{-4}$  gずつエッチングしたときの鉄元素濃度が10ppbより小さく、且つ粒子全体の鉄元素濃度が3ppb以下である多結晶シリコン粒子。シリコンを破碎した後、王水-水-弗酸でこの順に洗浄エッチングして高純度の破碎シリコン粒子を得、これを核としてシラン類の熱分解または還元によりその周囲に新たなシリコンを析出させることによって製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子の表面から内部に向かって鉄元素の濃度分布が存在し、粒子内部に鉄元素濃度の極大値が存在し、該鉄元素濃度の極大値は粒子の表面からシリコンを  $3.3 \times 10^{-1} \text{ g}$  ずつエッチングしたときの値で  $10 \text{ ppba}$  より小さく、且つ粒子全体の鉄元素濃度が  $3 \text{ ppba}$  以下であることを特徴とする多結晶シリコン粒子。

【請求項 2】 多結晶シリコンがおおむね球状である請求項 1 の多結晶シリコン粒子。

【請求項 3】 中心部と該中心部とは組織が異なる周辺部からなる請求項 1 の多結晶シリコン粒子。

【請求項 4】 P、B、Al、As、Ni、Cr、Cu、Mn、および Ti よりなる群から選ばれる元素をいづれも  $3 \text{ ppba}$  よりも多く含有することがない請求項 1 の多結晶シリコン粒子。

【請求項 5】 破碎されたシリコンを王水-水-フッ酸で順次洗浄エッチングして種シリコンを調製し、該種シリコンの存在下にシラン類の熱分解または還元を行うことによって多結晶シリコンを析出させることを特徴とする請求項 1 記載の多結晶シリコン粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉄元素の含有量が極めて少ない多結晶シリコン粒子およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 単結晶シリコンの製造には、一般にチョクラスキー法（以下、単に CZ 法という。）が採用されている。CZ 法では P、B 等のドーパントをるつぽ内に添加して単結晶を引き上げる。ところがこれらのドーパントは偏析のために、単結晶の引き始めと引き終わりで結晶中の濃度が変化し、その結果、規格内抵抗値の単結晶製品が高収率では得にくいという問題がある。この問題を解決するための手段として、連続 CZ 法（以下、CCZ 法という。）が提案され、多くの研究がなされている。CCZ 法は、CZ 法による引上げるるつぽ内に連続的に原料及びドーパント不純物をそれぞれコントロールしながら供給し、ドーパント濃度の均一な長尺の単結晶を連続的に製造する方法である。

【0003】 粒状多結晶シリコン（以下、粒状ポリシリコンともいう。）はその流動性の良さから連続供給に最も適しており、CCZ 法においては必要不可欠な多結晶シリコン原料であると考えられている。しかしながら、CCZ 法においては単結晶の引上げ長が長くなるに従って偏析により融液中の不純物である重金属の濃度が上昇し、その結果として、単結晶中の重金属濃度は単結晶シリコンの引き終わりに近付くほど上昇する。従って CCZ 法のための多結晶シリコンとしては、粒状であると同時に現在一般的に使用されているジーマンス法で製造した多結晶シリコンよりも重金属濃度が低いことが強く要

望される。重金属の中でも特に鉄元素が単結晶シリコン中で強く悪影響を及ぼすとされており、また周囲の環境あるいは装置からの汚染により最も多く取り込まれる重金属不純物は鉄元素である。従って一般に、重金属汚染の指標として鉄元素の濃度が採用されている。

【0004】 原料多結晶シリコン中の鉄濃度と CCZ 法により製造された単結晶中の鉄濃度との関係を図 1 に示した。図中の曲線 1 は  $3 \text{ ppba}$  の鉄元素を含有する多結晶シリコンを使用して CCZ 法により単結晶を製造した場合の単結晶中の鉄元素の濃度を示す。また曲線 2 には  $0.3 \text{ ppba}$  の鉄元素を含有する多結晶シリコンを使用して単結晶を製造した場合の単結晶中の鉄元素の濃度を示す。

【0005】 半導体集積回路素子用使用する単結晶シリコンにおいて、単結晶基板の熱酸化に伴う基板表面上の酸化誘起積層欠陥の発生を抑えるためには、重金属不純物濃度は特定値以下に低く抑えなくてはならないと言われている。例えば、特開平 3 - 8 0 1 9 3 号公報では Cu、Fe、Ni、並びに Cr 濃度がそれぞれ  $0.1 \text{ ppt}$  以下であることにより酸化誘起積層欠陥の発生を抑制できるとされている。これらの元素の中で一般に最も多く存在する元素は鉄である。

【0006】 単結晶シリコン中の鉄元素濃度を  $0.1 \text{ ppt}$  以下とするために許容される多結晶シリコンの鉄元素濃度は、例えば、 $2 \text{ m}$  長さの単結晶を CCZ 法で製造する場合には、図 1 から  $3 \text{ ppba}$  以下でなくてはならないことが分かる。

【0007】 一方、一般に CZ 法に使用されている塊状の多結晶シリコンの場合、鉄元素の濃度が低いほど良い製品であるとされている。例えば、現在市場に供給されている塊状シリコンにおいて、高級グレードとみなされている製品はその鉄元素の濃度は  $0.5 \text{ ppba}$  以下に保たれている。この塊状シリコンを原料に使用した CZ 法による単結晶シリコン中の鉄元素の濃度は約  $0.01 \text{ ppt}$  である。従って CCZ 法で CZ 法による単結晶と同様の純度を持つ長尺の単結晶を製造するためには、その原料となる多結晶シリコン中の鉄元素の濃度は、 $0.3 \text{ ppba}$  以下であることが要求される。

【0008】 粒状ポリシリコンの高純度化の試みはいくつかなされている。析出に関しては特開平 2 - 1 6 7 8 1 1 号公報には容器面での工夫、すなわち反応容器をグラファイトで作製し、その内面を高純度シリコンでコーティングする方法が提案されている。また、析出の核となる高純度なシリコン種粒子の製造に関し、例えば特開昭 6 4 - 5 9 0 3 号公報では、シリコンの粒子をシリコン製の回転ターゲットに衝突させ、破碎粒子を得る方法が提案され、また特開昭 6 3 - 8 0 4 5 号公報では高純度シリコン棒を素材とするロールクラッシャーでシリコン塊を粉碎し、風ふるいで分級する方法が提案されてい

【0009】高純度の破碎シリコン粒子を得る方法としては、上記のごとく破碎環境を完全に清浄にし、接粒子部の全てが高純度シリコンよりなる破碎装置を使用する方法と、通常環境および通常の破碎装置で破碎した後、後処理として破碎したシリコンを洗浄する方法とが考えられる。前者は、工程上は簡素で一見簡単な方法に見えるが、実際の装置を作り運転した場合、何等かの汚染が起こる確率が非常に高い。例えば、シリコン粒子を回転ターゲットに衝突させる場合、粒子を高速に加速する必要があり、その際激しい磨耗がおこること、またターゲットを回転させるモーターから鉄を主とする金属が放出されること等によって汚染が発生する。また、シリコン製のロールクラッシャーにおいても、ロールの軸、軸受け、モーターの摩擦により鉄を主とする金属が放出され汚染の原因となる。これを防ぐために、破碎装置を全てシリコンで作製することは現実には不可能であり、また軸受け等の金属材料はシリコンに比べ硬度が極端に小さいため粒子あるいは微粉との接触により簡単に磨耗し、多量の鉄を主とする金属を発生する危険性は避け難い。また、この方法の場合、破碎装置以外についても多くの問題が存在する。例えば、金属材料を全く使用しない破碎粒子の回収装置、あるいは破碎環境を高純度に保つための非汚染集塵換気システムの開発など数多くの未解決の課題を抱えている。

【0010】一方、後者は前者に比べて高純度の粒子を得る方法として、理論上は確実ではあるが、特開昭 63-8045 号公報にも明記されているように、従来、微小なシリコン粒子表面から鉄を主とする金属成分を除去し高純度化する方法は知られていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】粒状多結晶シリコンの製法は既に知られている。その技術は工業的に実施されている優れた技術ではあるが、我々の分析によれば現在市販されている従来品はいずれも鉄元素の濃度が 3 p p b a を越えるものである。このため、これらは単独またはジーマンス法で製造した高純度シリコンと混合して通常の C Z 法に採用されて単結晶化され、製品用途が極めて限定された使い方をされているに過ぎない。すなわち粒状多結晶シリコン本来の用途である集積回路用の原料には使用できないという問題があった。従って前記の理由により、鉄元素の濃度が 3 p p b a 以下、好ましくは 0.3 p p b a 以下である多結晶シリコン粒子の開発が強く望まれていた。

【0012】このような状況下に本発明者らは従来品の問題点を種々検討した結果、特に問題となるのが析出の核になる種粒子の製造工程にあることを知り得た。即ち、これまでの技術では、微小なシリコン粒子の表面に一度付着した鉄元素を低減させることは非常に困難であった。従って直径 1 mm 以下の高純度シリコン粒子を得るためには、非汚染状態での破碎、ふるい分け方法が採

用されてきた。しかしながら、我々の分析では、現在市場に供給されている粒状ポリシリコン製品の中心付近、即ち析出核の周囲には、核の重量に対し 400 p p b a 以上の鉄元素による汚染が存在することが確認されている。このような理由から、粒状ポリシリコンの高純度化の要素技術として、析出中の汚染防止技術の開発と共に、破碎したシリコン粒子を洗浄により高純度化する方法の開発が、目的とする高純度粒状ポリシリコンを得る手段として強く望まれた。

10 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、粒状ポリシリコンに含まれる不純物において、特に鉄元素を低減させることについて鋭意研究を重ねた結果、析出の核となる種シリコンの表面を洗浄するに際し、まず酸化膜を形成し、次いでそれを除去するという 2 段階での洗浄を行うことにより極めて高純度な種シリコンを得ることができること、および次にこの種を用いた析出反応を行うことによって、粒子内部で鉄元素の濃度が非常に高い領域を無くせること、及び最終製品としての粒状ポリシリコン中の鉄元素濃度を 3 p p b a 以下にし得ることを見出し、本発明を完成しここに提案するに至った。

20 【0014】即ち、本発明は、粒子の表面から内部に向かって鉄元素の濃度分布が存在し、粒子内部に鉄元素濃度の極大値が存在し、該鉄元素濃度の極大値が粒子の表面からシリコンを  $3.3 \times 10^{-8}$  g ずつエッチングしたときの値で 10 p p b a より小さく、且つ粒子全体の鉄元素濃度が 3 p p b a 以下であることを特徴とする多結晶シリコン粒子である。

30 【0015】本発明の多結晶シリコン粒子の大きさは特に制限されないが、C C Z 法に使用する場合には流動性、取扱いの容易さ等の理由から、平均直径は 0.5 ~ 5 mm の範囲のものが好適である。

40 【0016】このような多結晶シリコン粒子は、通常、流動床反応器内に核となる種シリコンを投入し、種シリコン上にシラン類の熱分解または還元による多結晶シリコンを析出させることによって製造される。この場合、新たに析出する多結晶シリコンは、種シリコンを核としてその周囲にほぼ同心円状に粒成長する。該析出層を形成するには、種シリコンの温度をシラン類の分解温度、あるいは還元温度以上に保ち、該析出核の表面に還元ガスあるいは不活性ガスに同伴させたシラン類を接触させることにより、シラン類の分解または還元反応を行なう。シラン類の分解反応には、通常水素ガスあるいはアルゴンガスで希釈したモノシランガスが好適に使用される。またシラン類の還元反応にはジクロロシラン、および/またはトリクロロシランと水素との混合ガスが好適に採用されるが、モノクロロシランやテトラクロロシランを水素と混合して使用すること、さらには前記ジクロロシランやトリクロロシランと混合して用いることも可能である。流動床反応器内において種シリコンの周囲に

形成された多結晶シリコンの析出層は、種シリコンの周囲にほぼ同心円状に成長するため、おおむね球状をしている場合が多い。

【0017】析出の核となる種シリコンは、極めて高純度でなくてはならない。しかし種シリコンを大きなシリコンを破碎することにより得る場合、その表面は必ず鉄元素により汚染される。表面の汚染した種シリコンを核として使用し、その周囲に新たな多結晶シリコンを析出させた場合、析出させる前には核の表面であった部分、即ち、核と析出層との境界面には、局部的に鉄元素が多

く存在することになる。

【0018】このような多結晶シリコン粒子を、あたかも玉葱の皮を一枚ずつ剥くように、外側から段階的にエッチング及び分析を進めると、局部的に鉄元素が多く存在する部分にさしかかった時、鉄の分析値は瞬間的に高くなる。更に詳しく言えば、核の表面が、核の内部や析出層に比べて特に鉄元素で汚染されている粒子を分析すると、外側から皮を剥くように少しずつ分析していけば、核と析出層の境界面までは鉄の分析値は低く、境界面を含む部分では鉄の濃度が高くなり、さらに分析を進めて境界面を過ぎると、再び鉄の分析値は低くなる。従ってこのような多結晶シリコン粒子は、粒子の表面から内部に向って鉄元素の濃度分布が存在し、核の表面が鉄で汚染されている場合、鉄の濃度分布は粒子内部で極大値を持つ。

【0019】例えば、現在市販されている多結晶シリコン粒子を前述の方法で分析すると、図2に示すグラフが得られる。図2は、多結晶シリコン粒子の半径方向における鉄濃度の濃度分布を示すグラフである。図の横軸は分析の段階を表す。最も右が多結晶シリコン粒子の表面であり、最も左は中心を表す。図の縦軸は、各段階における鉄の濃度を示す。濃度は鉄とシリコンの原子比で表わし、単位はppbである。図における最も右のピーク1は、多結晶シリコン粒子の表面汚染による鉄の高濃度領域を表わす。また、左のピーク2は、種の表面が鉄で汚染されていることを表わす。

【0020】本発明に言う濃度分布とは、多結晶シリコン粒子を段階的に分析した場合、各段階によって異なる分析値が得られることを言う。この場合、多結晶シリコン粒子1個ずつの濃度分布を測定することは、測定誤差が非常に大きくなるため、多数の粒子をまとめて分析し、その平均値をとるほうが精度が上がる。従って本発明においては、シリコン中の鉄の濃度として、複数、例えば、100個のシリコン粒子における分析値を粒子1個あたりの平均値として換算した値を採用する。

【0021】粒子を一度（以下、分析の1ステップと記す）ずつ段階的に分析するには、弗酸と硝酸との混酸よりなるエッチング液を使用することができる。該エッチング液により、エッチングされるシリコンの重量はエッチング液の量により決まる。従って、エッチング液の量

をコントロールすることにより、エッチングされるシリコンの量をコントロールすることができる。また、エッチングし終わった液中には、シリコンと鉄元素が溶解しており、この溶液を100℃以下の温度で加熱することにより、弗酸、硝酸、及びシリコン元素のみ蒸発させ、溶液中の鉄元素を濃縮することができる。該濃縮液中の鉄濃度の測定には、感度の良いICP質量分析計が好適に採用される。

【0022】この方法で分析した場合、その測定における鉄元素の検出限界は、濃縮液、即ち、測定溶液の状態で0.01ng/mlである。つまり、溶液1ml中に鉄原子が0.01ng存在する状態を表す。従って、粒子の表面から内部に向って鉄元素の濃度分布が存在するかどうかの確認は、分析の各ステップにおける濃縮液の濃度変化が0.01ng/mlより大きいかどうかで判断される。

【0023】また、上記したエッチング液は、液内にある全てのシリコン粒子表面をほぼ均一な厚さでエッチングする性質を持つ。従って多数の粒子を同時にエッチングし、そのエッチング液を分析することにより求めたシリコン粒子1個あたりの平均値は、実際の1個の粒子の分析値に近い値が得られる。この場合、粒子の直径が異なれば、分析の1ステップの厚みも違ってくる。そのため分析に先立って粒子をふるい分けし、ほぼ同一の粒子径に整えておくことが好ましい。

【0024】本発明において、鉄元素の濃度分布における粒子内部の極大値を求める場合、分析の1ステップにおけるシリコンの量を定義しておく必要がある。本発明においては、分析の1ステップに相当するシリコンの量は、粒子1個あたりの平均値で $3.3 \times 10^{-6}$ gとする。この量は $7 \times 10^{17}$ 原子のシリコンに相当する。例えば、測定するシリコン粒子の数が10000個であれば、その1段階分の重量は0.33gとなる。この重量は、直径1mmの球状粒子であれば、表面から4.5μm分のシリコンの重量である。また、直径0.3mmの球状粒子であれば粒子全ての重量になる。

【0025】鉄元素の濃度が10ppbであるということは、シリコンと鉄との原子比が10ppbであることを表す。従って、分析の1ステップにおいては、 $7 \times 10^{17}$ 個のシリコン原子の中に $7 \times 10^4$ 個の鉄原子が存在することを表す。但し、粒子の表面から内部に向って鉄元素の濃度分布が存在するかどうかを判断することだけにおいては、分析の1ステップを $3.3 \times 10^{-6}$ gに限定する必要は無く、1ステップの原子の個数を上記の値より小さくし、より細かい任意のステップ間隔で判断することができる。

【0026】本発明でいう鉄元素の濃度分布における粒子内部の極大値は、核の表面の汚染がその原因であり、このために粒子内部に存在する。ところで、本発明における分析の1段階は、粒子1個につき平均値で $3.3 \times$

10<sup>-4</sup> g 原子としているため、直径が0.3 mm以下の粒子はその全量が1段階となる。ここで仮に核の直径が0.2 mmであり、その表面が汚染している場合、鉄元素の濃度分布における粒子内部の極大値は直径0.2 mmの位置に現れる。しかし本発明の分析法は、最後の1段階が0.3 mmであるため、分析における最後の1ステップの鉄の値が高くなるだけであり、一般的に言われる極大値とはならない。しかし実際には核の周囲に極大値は存在しているため、本発明における極大値とは、段階的な分析の途中過程において鉄の高濃度領域が存在する場合だけでなく、最終のステップ、即ち中心を含む最も内側の領域の分析において、鉄の濃度が他の領域よりも高くなる場合もまた極大値と呼ぶこととする。

【0027】本発明に言う鉄元素とは、その状態を問わず、金属状態でも原子状態でもよく、半導体グレードのシリコン中で不純物として作用すると考えられている鉄のことを言う。鉄の侵入要因としては、析出の核となる種シリコンの破碎、及び、ふるい分け工程が考えられる。この工程で侵入する鉄は、シリコン粒子と鉄を含む金属との磨耗により取り込まれるため、析出する前の種シリコンの状態では金属鉄として存在し、その種を核として析出した後は、一度高温にさらされるため、金属鉄の一部は拡散によりシリコン中で原子状態となる。

【0028】多結晶シリコン粒子中の鉄元素の分布は、核、析出層、粒子表面の3つの部分よりなる。本発明の多結晶シリコン粒子は上記3つの部分における鉄元素の濃度が3 p p b a以下である。即ち、上記3つの部分における鉄元素の原子数の合計を多結晶シリコン粒子全体のシリコン原子数で割った原子数比が3 p p b以下である。半導体グレードの多結晶シリコン粒子を製造する場合には、この値は小さい方がよく、本発明によれば、1 p p b a以下、さらには0.3 p p b a以下という極めて高純度の多結晶シリコン粒子とすることができる。

【0029】また、本発明の多結晶シリコン粒子は、上記した鉄元素濃度だけではなく、半導体原料としての用途で問題となる元素、例えば、P、B、Al、As、Ni、Cr、Cu、Mn、およびTiについても、それぞれ3 p p b a以下であり、好ましくはそれぞれ1 p p b a以下であり、さらに好ましくはそれぞれ0.3 p p b a以下とすることもできる。

【0030】本発明の多結晶シリコン粒子は、中心部と該中心部とは組織が異なる周辺部からなる。これは、種シリコンとその周囲に析出した多結晶シリコンの組織が異なることによる。例えば、シリコンを破碎し、その破碎粒子を核として周囲に新たなシリコンを析出した場合、あるいは析出を途中で中断し、その粒子を核として異なる反応器において新たなシリコンを析出した場合などのように、中心部と周辺部とにおいて、その製造工程が異なることにより、組織の違いが観察される。その具体的方法の一例を示す。

【0031】析出の原料ガスにモノシランを使用した場合、モノシランが気相中で分解し、ミクロの核を形成するため反応器内で多量の微粉が生ずる。反応ガス中に浮遊する微粉は粒状シリコンの析出過程において析出層に取込まれる。この析出機構はスカベンジングと呼ばれる。スカベンジングにより析出した粒子はいくつの特徴を持つ。析出した粒状ポリシリコンを中心から半割りにし、その断面を研磨した後、弗酸-硝酸からなる混酸にて断面をエッチングすると、微粉は純粋な析出層に比べエッチング速度が大きいので、エッチング面に微粉の存在した後を示す多数の穴が認められる。また、この穴は析出方向に対して垂直な面に並んで存在するのが認められる。即ちスカベンジングが同心円状に進行している証明となる。また、該エッチング面上には析出に沿った方向に幾つかの溝が認められる場合もある。また、スカベンジングで析出した多結晶シリコンは結晶性が悪く、X線回折による結晶化度は通常40~70%である。この結晶性は、スカベンジングの量を減らす程、即ち通常のCVD反応（化学気相析出）に近付けるほど向上する。これは反応ガス中のモノシランの濃度を下げることにより達成される。一方モノシラン濃度を下げてCVD反応を優先させて析出した場合、あるいは析出の原料ガスにトリクロルシランを使用し、モノシランでの析出よりも高温で析出した場合は、スカベンジングはほとんど起こらない。従って前記と同様のエッチングを行った場合、前述の穴、あるいは溝は観察されず、結晶粒の形状が観察される。

【0032】以上のように、析出時のガス成分あるいは濃度等が異なればエッチングにより、中心部とその周辺部とは容易に識別することができる。しかし、析出条件が全く同一であった場合、例えば、析出により得た多結晶シリコン粒子を破碎し、その破碎シリコン粒子を核として再び同一の反応器に投入し、析出を行った場合、中心部には破碎工程が含まれるため、中心部と周辺部との製造工程は異なるにもかかわらず、エッチングにより組織を識別することは、上記の例のように簡単ではない。この場合、エッチング後の観察時に、析出層のつながりを見ることが、最も正確に識別できる。例えば、トリクロルシランによる析出粒子は、前述の結晶粒の方向で判断できる。析出中は、多結晶の結晶粒は、中心から外に向って放射状に成長する。従って多結晶シリコン粒子の内部に放射状とは異なる方向に結晶が成長し、またその結晶が途中で急激に放射状に向きが変わっていれば、その境界面は粒子の破断面であり、従って核の表面であることが分かる。また、原料ガスにモノシランを使用し、スカベンジングを含む析出をさせた粒子では、トリクロルシランの例における結晶粒の替わりに、同心円状に並んだ微粉の存在した後である穴、あるいは成長方向に伸びる溝を識別の材料として使用することができる。

【0033】本発明に高純度の多結晶シリコン粒子はど

のような方法によって製造されてもよいが、特に種シリコンの表面を高純度化する方法が最も好適に採用できる。即ち、破碎されたシリコンを王水-水-フッ酸で順次洗浄エッチングして種シリコンを調製し、該種シリコンの存在下にシラン類の熱分解または還元を行うことによって多結晶シリコンを析出させる方法が本発明において好適である。以下、具体的に説明する。

【0034】本発明における核は多結晶シリコンの析出核となる種シリコン粒子である。種シリコンは多結晶、単結晶のいずれでも良く、公知のものを何等制限なく採用でき、種より大きい粒径のシリコンを破碎、ふるい分けして得られる。核の大きさは特に制限されないが、生産効率を考えた場合、粒状シリコンは核の数十倍以上の質量を持つことが好ましい。従って製品粒状ポリシリコンの粒径を1mmとするならば、核の直径は0.2mm程度が好適に採用される。

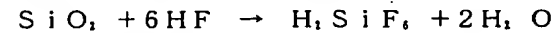
【0035】ふるい分けしたシリコン粒子は王水-水-弗酸で逐次洗浄することが重要であり、この方法によってのみ、高純度の核を得ることができる。王水と弗酸の混酸では、鉄元素を十分に除去することはできない。これは、混酸でのエッチング中に表面酸化膜が形成され、バリアとなって鉄元素の溶出を阻害するためであると推測される。

【0036】王水はシリコン表面上の不純物を溶出する作用と、シリコン表面に酸化膜を形成する作用を持つと考えられ、また、弗酸はその酸化膜を除去する作用と酸化膜中、あるいは酸化膜とシリコンとの界面に存在する不純物を溶出する作用があると推測される。従ってここに使用する薬液は鉄元素を溶解し、かつシリコン表面を酸化する性質を持つ酸であれば王水に限らず他の酸、例えば硝酸も使用できる。しかし、硝酸は酸化能力が小さいため、本発明に要求される核の純度を得るには何回もの洗浄工程の繰り返しを要する。従って本洗浄に使用する酸は不純物の除去効果の最も大きい王水を使用することが好ましい。

【0037】シリコン表面に酸化膜を形成する方法として、シリコンを加熱し、熱酸化膜を形成する方法がある。しかしこの方法では加熱時に鉄元素がシリコン表面から内部に拡散するため、後工程での弗酸による除去ができなくなる。従って酸化膜形成に限らず、本発明における洗浄工程は、どの工程においても加熱することは好ましくない。

【0038】図3に本洗浄法により、鉄元素を除去するときの推定機構を示す。状態1は破碎した後水洗したシリコン粒子表面を示す。図中の1は金属鉄がシリコン表面に付着している状態を、また2は表面近傍に拡散した状態を示す。状態2はそのシリコン粒子を王水中で洗浄している状態である。王水によりシリコン表面が酸化され酸化膜2を形成する反応と、王水により金属鉄1が溶解除去される反応とが同時に進行し、シリコン表面に付

着していた金属状の鉄と、内部に拡散していた原子状の鉄が3のシリコンと酸化膜との界面に集められる。状態3は水洗により王水成分を除去した後、弗酸により酸化膜を除去する状態である。弗酸によりシリコン酸化膜が溶解する反応は、以下の反応式に従う。



シリコン酸化膜の除去に伴って発生した $\text{H}_2\text{SiF}_6$ は非常に強い酸であるため、膜の内側に取り込まれていた鉄元素は、この酸によって溶解除去される。さらなる純度の向上が要求される場合、状態2及び3を繰り返せばよい。

【0039】核を洗浄するために使用される王水は、硝酸と塩酸の混合液であればいずれの混合比でもよいが、強力な洗浄を行なうためには硝酸：塩酸の比率が1：3～3：1の組成が好適に採用される。上記の組成より外れた場合、あるいは混合液を水等で希釈した場合、王水の持つ鉄元素の溶解能力が低下したり、あるいは液の寿命が低下する等の問題が生じる。硝酸及び塩酸の純度は高純度であることが要求されるが、市販の半導体工業用の硝酸、塩酸であれば問題無く使用できる。

【0040】王水洗浄に先立って、水洗により破碎粒子中の微粉、異物を除去することにより、より効果的な洗浄を遂行できる。王水洗浄の後には、粒子を一度水洗しなければならない。なぜならば弗酸で処理する段階において、前工程の王水が残留している場合、王水と弗酸により混酸が形成され、シリコンのエッチング反応が起こる。この状態ではシリコン表面が局部的なエッチングにより粗くなり、また更に王水が多く残留した場合、表面に弗酸で除去しきれない膜が形成され、王水、弗酸の逐次洗浄を阻害する。従って王水洗浄と弗酸洗浄との間の水洗工程では、できる限り王水を除去しておく必要がある。万一工程のミスにより上記の膜が形成された場合、70℃以上の温水に数分浸漬することにより、上記膜を通常の酸化膜に変化させ、洗浄工程を続行することができる。

【0041】本発明における洗浄に使用される弗酸は、シリコンの表面酸化膜が除去できるならばどのような組成でもよいが、表面から除去した酸化膜及び酸化膜の除去に伴って遊離した鉄元素を再びシリコン表面に付着させることなく系外に出すためには、弗酸の形態は水溶液であることが好ましい。また、薬液による再汚染を防止するため、該弗酸は半導体工業用のグレードであることが好ましい。弗酸水溶液の濃度は酸化膜除去効果のある組成であれば問題なく採用できるが、酸化膜の除去速度及び生産コストを考慮した場合、工業的には弗酸1～20%、好ましくは3～10%の水溶液が採用される。王水及び弗酸により洗浄された表面に不純物を再付着させないため、弗酸の希釈に用いられる水に限らず、本洗浄に用いる水は全て純水であることが好ましい。ここに言う純水とは、鉄濃度がそれぞれ1ppb以下であるイ



オン交換水が好適に採用される。また、王水洗浄、水洗、弗酸エッチング、水洗、と逐次行った後、再び同様の工程を繰り返すことにより、更に高純度の核を得ることができる。

【0042】本発明の多結晶シリコン粒子は、上記で得られた高純度の種シリコンを核として、その周囲に新たなシリコンを析出させることにより得られる。周囲に新たなシリコンを析出するには、モノシラン、トリクロルシラン等のシラン類を使用することができる。この中で、トリクロルシランのように、反応の過程において塩化水素を発生する原料は、発生した塩化水素により装置材料の金属部分が腐食する問題、あるいは、高温部のシリコン材料がエッチングされる問題が生ずる。また、原料であるトリクロルシラン自体にもまた腐食性があるため、原料の貯蔵、輸送等の工程において、装置材料を腐食する。このような装置材料の腐食を極力抑えることにより、高純度の粒状ポリシリコンを製造することは可能とはなるが、腐食による汚染を防止するには多大な労力を要する。一方、モノシランによる析出では、モノシランの分解反応を利用するため、塩化水素を発生せず、また原料ガス自体にも腐食性が無いため、装置材料の腐食が起りにくい。

【0043】以上の理由により、汚染の起りにくいモノシランガスの分解反応が、本発明における析出の方法として好適に採用される。この時原料であるモノシランは、当然のことながら不純物のできるだけ少ないものが好ましく、例えば、原料ガスにより析出されたシリコンの比抵抗値が $1000\Omega\text{cm}$ 以上であるものが好適に採用される。

【0044】粒状ポリシリコンを析出するための反応器はどのようなものでもよく、例えば、攪拌槽やロータリーキルンのような移動床式を使用することができるが、高純度の多結晶シリコン粒子を製造するためには、できるだけ構造が単純であり、駆動部が存在しないことが好ましい。従って、本発明においては、反応器には流動床式が好適に採用され、例えば、縦型に据えられた筒状の反応器が好適である。

【0045】反応器内でシリコン粒子を流動させるために、反応器下部より流動ガスが導入される。原料であるモノシラン、トリクロルシラン等のシラン類は、この流動ガスに同伴させ、流動床反応器内に導入することができる。該反応器内に導入された種シリコン粒子は、反応器内で流動状態となり、反応器内部の温度まで昇温される。昇温された種シリコン粒子は、その表面温度がモノシランの分解温度、あるいはクロルシラン類の還元温度以上になり、種シリコン粒子を核として核の周囲に新たなシリコン層が析出する。この工程における種シリコンの供給は、連続的であっても、間欠的であってもかまわない。

【0046】析出反応器、及び粒子の輸送配管はその内

部を非汚染環境にすることが好適であり、材質については非汚染を保証するものであれば特に制限されない。例えば反応器や配管の内壁が高純度の多結晶シリコンで形成されていれば、シリコン以外の物質とは粒子が接触しないため、粒子の汚染は起こらない。また、配管途中に設けるバルブについても、接粉部、接粒部がシリコンで、シール部が弗素系樹脂からなるプラグバルブ等を使用することができる。多結晶シリコンを装置材料として使用する場合、接粉部、接粒部に当たる内壁のみをシリコンで作製し、外壁には特定の金属材料を使用するという方法も採用できる。すなわち金属材料は加熱するとP、B等を含む不純物ガスを放出するため、粒子が直接壁に接触しなくても間接的に汚染される可能性が高い。しかし、析出反応器壁等の加熱部分に、例えばニッケルを28重量%以上含む耐熱合金等、ガス放出の少ない材料を適宜選択して用いることにより、粒状ポリシリコンの汚染を防止することができる。

【0047】

【作用】シリコンのエッチングには一般に弗酸と硝酸の混酸が使用されているが、このエッチング液では表面に付着した鉄元素の効果的な除去が達成できない。本発明者らは、その理由が酸化膜バリア形成により、鉄元素の溶出が阻害されるためと考えている。即ち、該混酸ではシリコンのエッチングが起ると同時に常にシリコン表面に酸化膜が形成される。酸化膜とシリコンとの界面は、結晶的な歪みが大きいいため、シリコンや酸素などの原子に比べ原子半径の大きい鉄の原子は、このような位置に集まり易いと考えられる。その結果、鉄原子は常に酸化膜とその内側にあるシリコンとの境界面に集められ、酸化膜バリアによって溶出が抑制されるため、取り除くことができないと推測される。

【0048】本発明における洗浄が、何故きわめて効率的なものであるかを考えてみると、本発明は結果において、鉄原子がシリコンと酸化膜との界面に集まり易いという性質を逆に利用し、効果的な処理をしていたものと考察される。すなわち、

1. シリコン表面の酸化膜形成
2. 鉄原子のシリコン-シリコン酸化膜境界面への収集、取り込み

3. 酸化膜及び鉄元素の除去

の3段階を逐次経ること、しかもこれらの操作を数回繰り返すことで、鉄成分が確実に取り除かれたものと考えられる。

【0049】

【発明の効果】本発明の方法によれば、種粒子である核の鉄元素の含有量は、核の重量に対し、 $10\text{ppb}$ 以下まで低減させることができる。これは、従来の非汚染雰囲気での破碎で得られる核が、Feの含有量で $400\text{ppb}$ 以上と高度に汚染されているのに比べると、大幅に改善されたものと言える。該核を使用することによ



り、鉄元素の濃度が 3 p p b a 以下である多結晶シリコン粒子が始めて製造可能となった。また、本発明の方法によれば、鉄以外の元素についても、その含量を低減できることが明らかとなった。ここにおいて本発明によれば、C C Z 法のための粒状多結晶シリコンとしての要求に十分耐え得る粒状多結晶シリコンが始めて提供されるに至った。

#### 【 0 0 5 0 】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するため以下の実施例及び比較例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

【多結晶シリコン核の製造】ジーマンス法にて析出した多結晶シリコン棒をステンレス製の破砕機にて破砕し、ステンレス製のふるいにて粒子径を平均 0.2 mm に調整した。この破砕シリコンをテフロン製の容器中で、王水、水、弗酸による逐次洗浄を行なった。まず純水により、種粒子に含まれるごみを水洗分離すると共に、破砕シリコン粒子に付着しているシリコン微粒子を大まかに取り除いた。水洗を 15 分間行った後、このシリコン粒子の鉄含有量を測定した。その結果、鉄濃度は 6 0 0 0 p p b a であった。次に容器内の純水を排出した後、王水を注入し王水中でシリコン粒子が溢れ出ない程度に 15 分間攪拌した。この時点におけるシリコン粒子の鉄の含有量は 3 2 0 p p b a であった。王水を排出した後、再び新しい王水を供給し、更に 15 分間攪拌した。この時点におけるシリコン粒子の鉄含有量は 1 4 0 p p b a であった。王水を排出した後、純水での水洗により、ほぼ完全に王水成分を取り除いた後、純水を排水した。次いで 5 % 弗酸水溶液を注入し 5 分間攪拌すること

表 1

種サンプル No	元素名								
	重金屬 (ppba)				ドーバント (ppba)				C (ppma)
	Fe	Cr	Ni	Cu	P	B	Al	As	
種サンプル 1	1.4	<0.2	<0.2	<0.3	0.06	0.75	ND*	ND	0.05
種サンプル 2	940	370	250	130	24	3	ND	ND	0.70

\* 検出限界以下である。

【 0 0 5 4 】さらに、表 2 に粒子径 0.15 mm のシリコン破砕粒子をステンレス製の網ふるいでふるい分けした後、他の方法でエッチングした場合の表面清浄度の違いを示した。表 2 より王水－弗酸の混酸では鉄元素が十分除去されていないことが分かる。弗酸の濃度の低い条件では鉄元素を取り除くだけの十分なエッチング反応が起こらず、また弗酸濃度の高い条件では鉄元素の除去を阻害する反応、すなわち酸化膜による不純物の取り込み

により、表面の酸化膜及び酸化膜とシリコンとの界面に集められた鉄元素を取り除き、再び水洗した。この時点におけるシリコン粒子の鉄含有量は 2 0 p p b a であった。この純度でも粒状シリコンの種としては使用可能であるが、製品中における種シリコンの重量割合を大きくとる場合、あるいは種の乾燥工程において汚染した場合を考慮し、さらにもう一度、上記の王水－水洗－弗酸による洗浄を繰り返した。この時点におけるシリコン粒子の鉄含有量は、1.4 p p b a であった。さらなる洗浄の繰り返しにより、鉄元素の含有量はさらに低減させることが可能であるが、種の純度として上記値は十分であると判断した。

【 0 0 5 1 】洗浄したシリコン粒子は、表面酸化膜の形成に伴う汚染を避けるため、素早く水を切り、その後急速に 130℃ 以上の高温で乾燥した。乾燥終了後、該粒子の重金属濃度をシールドトーチシステムを採用した I C P 質量分析計 ( I C P - M S 、 横河アナリティカルシステムズ製、PMS 2 0 0 0 ) を用いた分析により測定した。この分析法における鉄の検出下限は、0.05 p p b a である。また該シリコン粒子を石英管内で多結晶棒にし、次いで F Z 法により単結晶化した後、重金属以外の不純物量を測定した。これらの測定結果を表 1 に種サンプル 1 として示した。

【 0 0 5 2 】また、比較のためシリコン製のロールクラッシャーを作製し、シリコンを破砕し、分析した。破砕シリコン粒子のふるい分けは、テフロン製の容器中で、純水により洗浄した後、沈降分離した。その結果を表 1 に種サンプル 2 として示した。

#### 【 0 0 5 3 】

#### 【表 1】

40 反応が起こっていると考えられる。酸の単独使用あるいは混酸での使用では除去できなかった鉄元素が、王水と弗酸の段階エッチングを繰り返すことにより殆ど除去された。また、酸化膜の形成法として検討した、硝酸による酸化膜形成及び空気中での熱酸化膜形成においては、王水ほどの効果は見られなかった。

#### 【 0 0 5 5 】

#### 【表 2】

表 2

比較方法	処理方法		鉄濃度 (ppb)
	王水 + 弗酸 (混酸)	王水 : 弗酸 = 10 : 1 王水 : 弗酸 = 20 : 1 王水 : 弗酸 = 40 : 1	490 310 29000
	硝酸による酸化	常温 → 弗酸洗浄	24000
	熱による酸化	500℃ → 弗酸洗浄 300℃ → 弗酸洗浄	370 4400
本発明による方法	王水 → 水 → 弗酸洗浄		20

【0056】【多結晶シリコン粒子の製造】上記の方法で得た多結晶シリコン核を図4に示す析出反応器に投入し、種シリコンを核として気相析出反応を行った。反応器は直径8インチ、高さ2mの縦型流動床であり、反応器の内壁にはジメンス法で得られた多結晶シリコンを厚さ10mmの板状に切り出したもの6枚を六角形状に組み合わせ、析出反応器に挿入した後、外部ヒーターにより多結晶シリコン板1を750℃に加熱し、Arで1%に希釈したモノシランガスを流し、シリコン板を完全に接着したものを使用した。反応器の外壁2は、外部ヒーター3により加熱されるため、加熱時における外壁からのドーパント不純物ガスの放出を防ぐ目的からその材質にニッケル28重量%以上含む耐熱合金を使用した。

【0057】種の供給及び製品の抜き出しは析出反応中連続的に行った。種供給ライン4及び種のホッパー5は、ステンレス製の内壁に多結晶シリコンよりなる筒をつなぎ合わせ、種粒子はシリコン以外に接触しない構造とした。この部分は温度が常温に近いので、シリコン筒どうしの接着にはエポキシ系の接着剤を使用した。反応器と種供給配管との縁切りには、接粉部が多結晶シリコンと弗素樹脂からなるプラグバルブ6を作成し、使用した。

【0058】種供給ライン4より供給された種シリコンは、反応器内部の流動床7内で混合され流動状態となる。ガスの導入配管8より水素ガスで希釈したシランガスを導入し、流動粒子表面に新たなシリコンを析出させた。ガスの導入配管8は金属製である。従って粒子との接触を避けるため、析出反応器底部にはシリコン棒を加工整形した底板を設け、中心部に穴9を開け、配管8をその中に通した。穴9の横には穴10を設け、その下部にはシリコンのパイプを内部に挿入したステンレス製の配管からなる製品粒子の抜き出しラインを設け、反応中、断続的に抜き出しを行なった。抜き出しのサイクル

は2時間毎とし、抜き出した粒子は反応器下部のシリコン筒を挿入した冷却ホッパーにより冷却される。ホッパー11の外壁はジャケットであり、その内部には冷却水13が流される。粒子の汚染を防ぐため、反応器から冷却ホッパー11の間にはバルブを使用せず、ホッパー11によって冷却された粒子は6と同様のプラグバルブ12により止められる。

【0059】図5に反応器より抜き出した製品中の鉄含有量の時間変化を示す。運転開始初期の鉄含有量は4ppb近くであったが、6時間の運転後は目標の0.3ppb以下に低下した。時間経過に伴って純度が向上した原因は、析出後の輸送工程において、製品粒子による共洗いにより製品抜き出し配管および製品貯蔵ホッパー表面の汚染が減少したためであると考えられる。上記の析出反応を100時間継続して行い、平均粒子径1000μmの多結晶シリコン粒子を得た。

【0060】【多結晶シリコン粒子の分析】表3に上記の方法により製造した多結晶シリコン粒子(サンプル1)の主な元素の分析値を示す。分析した製品は、装置の運転開始より100時間経過したときのものである。また、比較として市販の多結晶シリコン粒子の主な元素の分析値をサンプル8として示した。分析において、重金属は化学分析により測定し、他の不純物は、粒子を単結晶化した後にフーリエ変換式赤外分光光度計(FT-IR)、及びフーリエ変換式光ルミネッセンス(FT-PL)で分析した。市販されている多結晶シリコン粒子が、どのような工程で製造されているかは明らかではないが、核の周囲の鉄元素の濃度は、本発明の方法に比べると非常に高い。また、多結晶シリコン粒子中の鉄濃度の分析値を分析のステップごとに分けてサンプル1およびサンプル8について表4に示した。

【0061】

【表3】

表 3

サンプル No	元素名 <sup>*1</sup>										
	Fe	Cr	Ni	Cu	Mn	Ti	P	B	Al	As	C <sup>*2</sup>
サンプル 1	0.24	<0.2	0.43	<0.3	<0.1	<0.2	0.04	0.07	ND	ND	0.05
サンプル 2	0.29	<0.2	0.51	<0.3	<0.1	<0.2	0.04	0.11	ND	ND	0.05
サンプル 3	0.23	<0.2	0.41	<0.3	<0.1	<0.2	0.04	0.07	ND	ND	0.05
サンプル 4	0.25	<0.2	0.43	<0.3	<0.1	<0.2	0.03	0.09	ND	ND	0.05
サンプル 5	0.45	0.34	0.51	<0.3	<0.1	<0.2	0.04	0.18	ND	ND	0.05
サンプル 6	0.30	0.24	0.41	<0.3	<0.1	<0.2	0.03	0.09	ND	ND	0.05
サンプル 7	0.23	<0.2	0.41	<0.3	<0.1	<0.2	0.04	0.06	ND	ND	0.05
サンプル 8 <sup>*3</sup>	3.8	0.7	0.5	<0.3	<0.1	<0.2	0.14	0.33	0.20	ND	0.12

\* 1 C の分析値のみ単位は p p m a、他は p p b a

\* 2 多結晶シリコン粒子表面の各元素の存在量を含む。

\* 3 比較例（市販品）

[ 0 0 6 2 ]

【表 4】

表 4

ステップ No.	粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) <sup>*1</sup>	サンプル No.							
		1	2	3	4	5	6	7 <sup>*2</sup>	8 <sup>*3</sup>
ステップ 1 <sup>*5</sup>	1000-991	—	—	—	—	—	—	6.77	45.8 <sup>*6</sup>
ステップ 2	991-982	ND <sup>*4</sup>	—	ND	—	—	ND	0.75	0.84
ステップ 3	982-972	ND	—	ND	—	—	ND	0.19	1.36
ステップ 4	972-963	ND	—	ND	—	—	ND	0.07	1.84
ステップ 5	963-953	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.34
ステップ 6	953-943	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.96
ステップ 7	943-932	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.92
ステップ 8	932-922	ND	—	ND	—	—	ND	ND	0.88
ステップ 9	922-911	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.48
ステップ 10	911-900	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.43
ステップ 11	900-889	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.40
ステップ 12	889-877	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.30
ステップ 13	877-865	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.84
ステップ 14	865-853	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.56
ステップ 15	853-841	ND	—	ND	—	—	ND	ND	2.12
ステップ 16	841-828	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.40
ステップ 17	828-814	ND	—	ND	—	—	ND	ND	1.56
ステップ 18	814-800	ND	—	ND	—	—	ND	ND	2.20
ステップ 19	800-786	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.70
ステップ 20	786-771	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.80
ステップ 21	771-758	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.58
ステップ 22	758-740	ND	ND	ND	ND	0.05	0.08	ND	1.36
ステップ 23	740-723	ND	ND	ND	ND	0.27	0.26	ND	1.58
ステップ 24	723-705	ND	ND	ND	ND	0.82	0.48	ND	1.06
ステップ 25	705-686	ND	ND	ND	ND	2.48	1.35	ND	1.48
ステップ 26	686-667	ND	ND	ND	ND	2.14	1.04	ND	2.08
ステップ 27	667-646	ND	ND	ND	ND	0.07	0.20	ND	1.10
ステップ 28	646-623	ND	ND	ND	ND	ND	0.11	ND	1.34
ステップ 29	623-599	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	1.74
ステップ 30	599-573	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.86
ステップ 31	573-544	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.14
ステップ 32	544-512	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.00
ステップ 33	512-475	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.09	1.70
ステップ 34	475-431	ND	0.05	0.05	ND	ND	ND	0.13	1.68
ステップ 35	431-375	0.16	0.23	0.05	0.05	ND	ND	0.24	2.24
ステップ 36	375-296	0.48	0.42	0.05	0.06	ND	ND	0.19	4.54
ステップ 37	296-0	0.13	0.06	0.06	0.11	ND	ND	0.07	36.36
粒子全体の分析値		0.07	0.09	0.06	0.05	0.33	0.18	0.23	3.79

単位: p p b a

[ 0 0 6 3 ] \* 1 そのステップにおけるエッチング前後の粒子径で表した。

\* 2 篩分けせず。他は篩分けにより粒径調整した。

\* 3 比較例（市販品）

\* 4 NDは、&lt;0.05 p p b aを示す。

50

\* 5 サンプル 1 ~ 6 は、予め王水-水-弗酸で洗浄し

た後、硝酸でエッチングを行なった。ステップ1の分析値は、サンプルのふるい分けによる表面汚染の影響があるため、ここでは表示していない。

\* 6 サンプル8のステップ1の分析値は、ふるい分け前の表面分析値を表わす。

【0064】〔多結晶シリコン粒子の外観〕図6および図7に本発明の方法で製造した多結晶シリコン粒子と市販されている多結晶シリコン粒子の粒子形状を示す外観写真をそれぞれ示した。両者の形状はほぼ同一であり、おおむね球状をしていることが分かる。

【0065】〔多結晶シリコン粒子の断面〕図8および図9に本発明の方法で製造した多結晶シリコン粒子と市販されている多結晶シリコン粒子の粒子構造を示す断面写真をそれぞれ示した。これらの写真は、多結晶シリコン粒子の中心部付近を含むように断面を形成し、その断面を鏡面研磨した後、70%硝酸と50%弗酸を体積比で10対1の割合で混合した混酸にて、約30秒間表面をエッチングし、乾燥した後、走査電子顕微鏡で撮影したものである。図8は、核にトリクロルシランを使用して製造した多結晶シリコンの破碎粒子を使用したものである。また、図9は、核にモノシランを使用して製造した多結晶シリコンの破碎粒子を使用したものである。

【0066】図8における核は、周囲の析出層とは結晶粒界の形態が明らかに異なる。中心部に位置する核は約200 $\mu$ mの直径を持つ。該核はトリクロルシランを使用した多結晶シリコンよりなるため、スカベンジングによりシリコンの微粉が取り込まれていない。従って断面のエッチングを行った後に、微粉の形跡である微小な穴が観察されない。一方、核の周囲に位置する析出層には、多数の微小な穴が観察され、これらの穴は、析出方

表5

向に対して垂直な方向（粒子表面と平行な方向）に並んでいる。また、析出方向に沿って伸びる、長さ数十 $\mu$ mの溝が多数観察される。

【0067】図9においては、中心部とその周辺部、即ち核と析出部との製造条件は同一である。従って両者の間に本質的な差は無い。しかし、エッチングした後に形成される穴の並び方は、核の周囲では図8と同様に、析出方向に対して垂直な方向に並ぶが、核は破碎した粒子であるため、穴の並び方は任意の方向に並ぶ。この様な粒子における核とその周囲の析出部との境界では、穴の並び方が、ある位置を境に急に変わる。また、図8に観察されるものと同様の、長さ数十 $\mu$ mの溝の伸びる方向も、核とその周囲とは異なる。

【0068】実施例2～7

種粒子径、製品粒子径、析出反応時間を表5に示したように変えたこと以外は実施例1と同様にして、種粒子のエッチングおよび析出反応を行った。得られた多結晶シリコン粒子、サンプル2～7について、主な元素の分析値を表3に、また、鉄濃度の分析値をそれぞれ分析のステップごと分けて表4に示した。いずれの多結晶シリコン粒子も、実施例1で得られたものと同様にほぼ球状であり、また、同様の粒子構造であった。即ち、核部分はトリクロルシランを使用した多結晶シリコンよりなるため、微小な穴が観察されない。一方、核の周囲に位置する析出層には、多数の微小な穴が観察され、これらの穴は、析出方向に対して垂直な方向（粒子表面と平行な方向）に並んでいる。また、析出方向に沿って伸びる、長さ数十 $\mu$ mの溝が多数観察される。

【0069】

【表5】

サンプル No	種粒子径		多結晶シリコン粒子径		運転時間 (時間)
	平均粒径 ( $\mu$ m)	粒径範囲** ( $\mu$ m)	平均粒径 ( $\mu$ m)	粒径範囲** ( $\mu$ m)	
サンプル1	200	295～351	1000	991～1168	100
サンプル2	300	295～351	800	701～833	100
サンプル3	150	147～175	1000	991～1168	100
サンプル4	150	147～175	800	701～833	100
サンプル5	700	589～701	800	701～833	10
サンプル6	700	589～701	1000	991～1168	100
サンプル7*	300	295～351	1000	-	100
サンプル8**	200	175～208	1000	991～1168	-

\* 1 篩分けせず。他は篩分けにより粒径調整した。

\* 2 市販品である。

\* 3 篩分けに使用した篩の目開きの上限と下限で表示した。

【0070】

【図面の簡単な説明】

【図1】 原料多結晶シリコン中の鉄濃度とCCZ単結晶中の鉄濃度との関係を示すグラフである。

【図2】 多結晶シリコン粒子の半径方向における鉄濃度の濃度分布を示すグラフである。

【図3】 多結晶シリコン核の洗浄によって鉄元素を除去するときの推定機構を示す概略図である。

【図 4】 多結晶シリコン粒子製造に使用される析出反応器の概略図である。

【図 5】 多結晶シリコン粒子の析出反応における時間と鉄含有量との関係を示すグラフである。

【図 6】 本発明の多結晶シリコン粒子の粒子形状を示す写真である。

【図 7】 市販されている多結晶シリコン粒子の粒子形状を示す写真である。

【図 8】 本発明の多結晶シリコン粒子の粒子構造を示す断面写真である。

【図 9】 市販されている多結晶シリコン粒子の粒子構造を示す断面写真である。

【符号の説明】

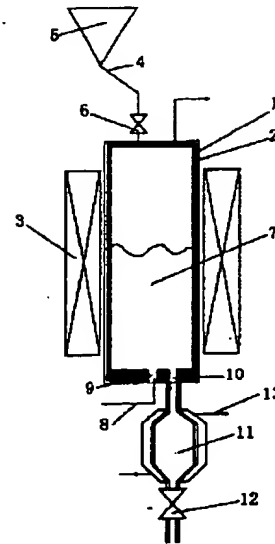
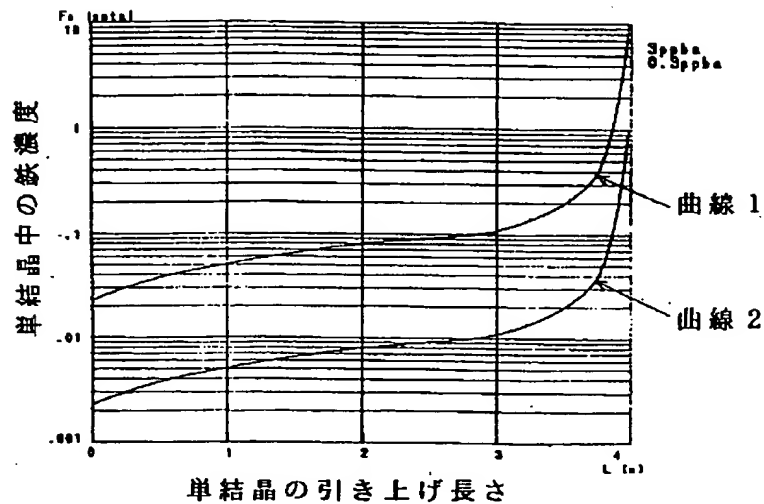
- 1 反応器の内壁
- 2 反応器の外壁
- 3 外部ヒーター
- 4 種供給ライン
- 5 ホッパー
- 6 プラグバルブ
- 7 流動床
- 8 ガスの導入配管
- 9 穴
- 10 穴
- 11 ホッパー

【図 1】

【図 4】

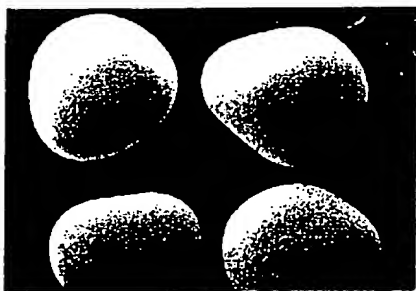
図 1

図 4



【図 6】

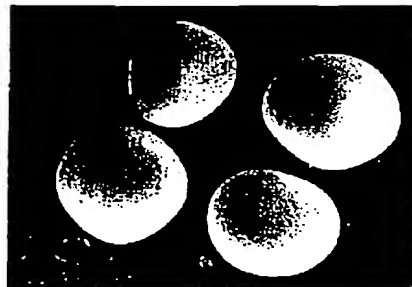
図 6



(倍率 28 倍)

【図 7】

図 7



(倍率 28 倍)

【図 8】

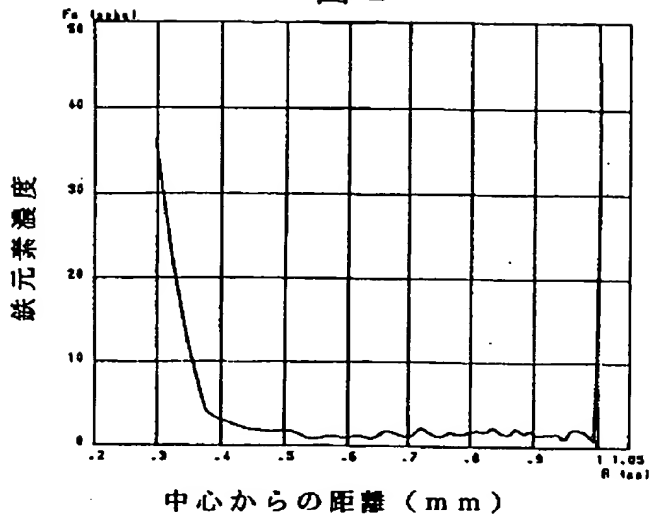
図 8



(倍率 80 倍)

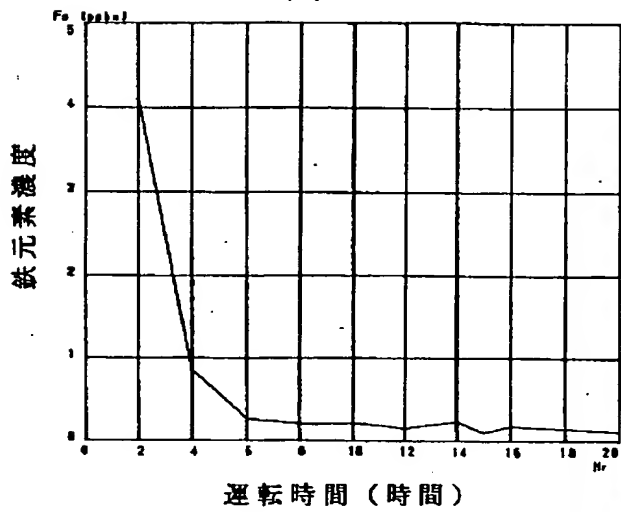
【図2】

図 2



【図5】

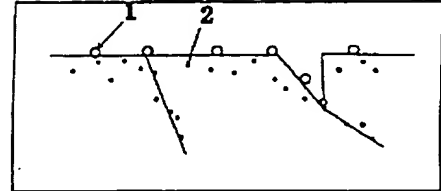
図 5



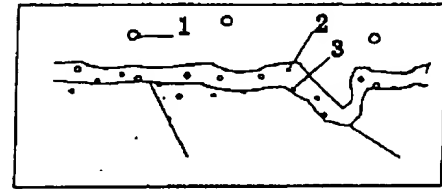
【図3】

図 3

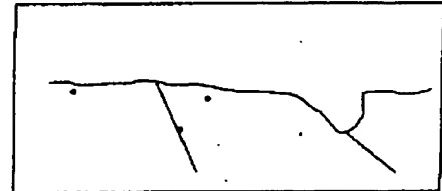
状態 1



状態 2

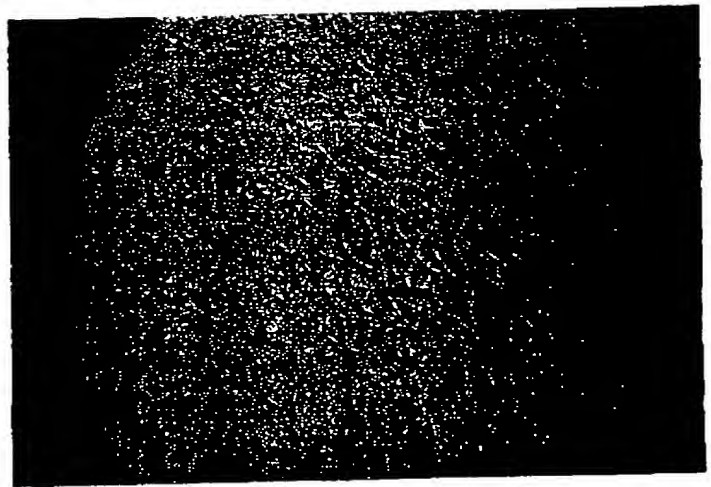


状態 3



【図9】

図 9



(倍率80倍)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-048512

(43)Date of publication of application : 20.02.1996

(51)Int.Cl.

C01B 33/02

C01B 33/029

(21)Application number : 06-  
208244

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 10.08.1994 (72)Inventor : ODA HARUYUKI  
SAKAI JUNYA

## (54) POLYCRYSTALLINE SILICON PARTICLE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce an inclusion of impurities in each process of a granular polycrystalline silicon production and to produce a high purity granular polycrystalline silicon.

CONSTITUTION: In the polycrystalline silicon particles, a concn. distribution of iron element toward inside from a surface of the particle is present and a maximum value is present in the concn. distribution of the iron element, and the maximum value is  $\leq 10$ ppba in iron element concn, when the silicon is etched by and by  $3.3 \times 10^{-5}$ g in order from the surface of the particles, and the iron element concn. of all particles is  $\leq 3$ ppba. After crushing the silicon, the silicon is washed and etched with aqua regia-water-hydrofluoric acid in order to obtain high purity crushed silicon particles, and then new silicon deposited at its periphery by thermal decomposition or reduction of silanes using the crushed silicon particles as nuclei.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision  
of rejection or application  
converted registration]



[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]